

**CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST**

Patent Number: JP11167205  
Publication date: 1999-06-22  
Inventor(s): ITANI TOSHIRO  
Applicant(s): NEC CORP  
Requested Patent: JP11167205  
Application Number: JP19970345738 19971202  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F7/039; G03F7/004; H01L21/027  
EC Classification:  
Equivalents: JP3055512B2

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate almost perfectly the T forms of a resist pattern and to obtain rectangular resist pattern profiles and to enhance resolution, focus depth and dimensional precision.  
**SOLUTION:** This chemically amplified positive resist material comprises at least a resin having alkali-soluble protective groups and a photo-acid- generator, and further, hexamethoxy-methylmelamine functioning as a cross-link agent in an amount of 1-10 weight % of the base resin.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-167205

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 6 FD (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-345738

(22) 出願日 平成9年(1997)12月2日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 井谷 俊郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

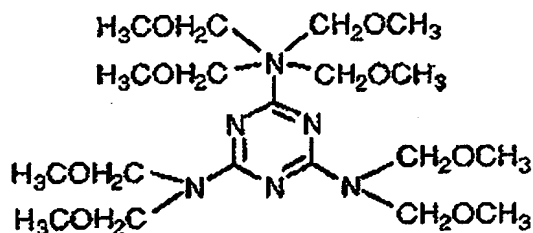
(74) 代理人 弁理士 堀 城之

(54) 【発明の名称】 化学増幅ボジ型レジスト

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンのT型形状をほぼ完全に解消し、矩形なレジストパターンを得ること。解像性、焦点深度、寸法精度の向上を図ること。

【解決手段】 少なくともアルカリ難溶の保護基を有する樹脂と光酸発生剤とから成る化学増幅ボジ型レジスト材料において、架橋剤として機能するヘキサメトキシメチルメラミンを添加したことを特徴とする。架橋剤のヘキサメトキシメチルメラミンの添加量を、対ベース樹脂比1~10%とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともアルカリ難溶の保護基を有する樹脂と光酸発生剤とから成る化学増幅ボジ型レジスト材料において、架橋剤として機能するヘキサメトキシメチルメラミンを添加したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト。

【請求項2】 前記架橋剤のヘキサメトキシメチルメラミンの添加量が、対ベース樹脂比1～10%であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅ボジ型レジスト。

【請求項3】 前記架橋剤のヘキサメトキシメチルメラミンの添加量が、対ベース樹脂比2%であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅ボジ型レジスト。

【請求項4】 前記ベース樹脂が、*t*-BOC保護ポリヒドロキシシスチレン樹脂と光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモン）からなる2成分化学増幅ボジ型レジストであることを特徴とする、請求項2又は3記載の化学増幅ボジ型レジスト。

【請求項5】 前記光酸発生剤の量を、対ベース樹脂比で増加させていることを特徴とする、請求項4記載の化学増幅ボジ型レジスト。

【請求項6】 前記光酸発生剤の量が、対ベース樹脂比5%であることを特徴とする、請求項5記載の化学増幅ボジ型レジスト。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅ボジ型レジストに関し、特に、半導体基板上に形成されたフォトレジスト膜を所望の半導体集積回路パターンを描いたマスクまたはレチクルを通して露光し、PEB処理後、現像液を用いて現像しフォトレジストパターンを形成するのに好適な化学増幅ボジ型レジストに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の光リソグラフィでは、その露光光に*g*線（436nm）、*i*線（365nm）を用いたもので、そのレジストとしては、ベース樹脂にノボラック樹脂を用い、感光剤にナフトキノンジアジドを用いた溶解抑制型ボジ型レジストが主流であつた。

【0003】 しかし、より微細化に有利な遠紫外光であるエキシマレーザー光（248nm、193nm等）を用いたリソグラフィが必要となり、そのレジストとしては従来の*g*線、*i*線用レジストでは光吸収が大きすぎ、良好なレジストパターンが得られず、また感度も大幅に増大するという状況であつた。

【0004】 そこで、近年、光酸発生剤から発生する酸触媒の増感反応を利用した化学増幅系レジストが考案され、短波長リソグラフィ用レジスト、また高感度が要求される電子線リソグラフィ用レジストとして主流となりつつある。

【0005】 しかし、化学増幅型レジスト、特に保護型

ポリビニルフェノール樹脂と光酸発生剤から成る2成分系ボジ型レジスト（例えば、特開平4-44045）、もしくはこれに保護型ビスフェノールA等を溶解抑制剤として添加した3成分系ボジ型レジストでは、露光によつて発生した酸がレジスト膜表面領域で消失あるいは空気中の塩基で中和されて失活し、後のPEB処理で可溶化反応が進行しないため、表面難溶化層が発生する。

【0006】 そのため、図5に示すように、現像後得られるウェハー501上のレジストパターン502がT型形状になり、解像性、焦点深度、また寸法精度が損なわれるという問題点がある。

【0007】 これは、図4に示すように、露光部と未露光部の溶解速度比、すなわち溶解コントラストを大きくし、溶解特性の傾きを大きくした高解像レジストに多く見られる現象である。

【0008】 この問題点を解決する方法として、従来より、いくつかの方法が提案されており、例えばPEB処理の雰囲気の不活性ガスに置換し酸失活を防止する方法（特開平4-369211）、また形成された表面難溶化層を薄く取り除く方法（特開平4-221951）などが挙げられる。なかでもレジスト表面に保護膜を塗布し酸失活を防止する方法（特開平4-204848）がよく使われていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のレジスト表面に保護膜を塗布し酸失活を防止する方法では、レジスト表面での酸失活の防止に対してはその効果は不十分で、また露光後PEB処理までの間にレジスト表面から酸が消失した場合、この方法では表面難溶化層の形成は防止することができず、現像後のレジストパターン形状はT型形状になりやすいという問題がある。

【0010】 特に、微細パターン形成に対しては、このような表面難溶化層に起因するフォトレジストパターンの形状劣化、解像性、焦点深度、寸法精度の劣化は致命的である。したがって、レジスト材料自身の改良が必要である。

【0011】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、本発明では、少なくともアルカリ難溶の保護基を有する樹脂と光酸発生剤とから成る化学増幅ボジ型レジスト材料において、架橋剤として機能するヘキサメトキシメチルメラミンを添加したことを特徴とする。その場合、架橋剤のヘキサメトキシメチルメラミンの添加量としては、対ベース樹脂比1～10%とすることができ、また、架橋剤のヘキサメトキシメチルメラミンの添加量は、対ベース樹脂比2%とすることもできる。また、ベース樹脂としては、*t*-BOC保護ポリヒドロキシシスチレン樹脂と光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモン）からなる2成分化学増幅ボジ型レジストを用いることもできる。また、光酸発生

剤の量を、感度低下防止の目的で、対ベース樹脂比で増加させて用いるのも大変好適である。さらに、光酸発生剤の量については、対ベース樹脂比5%とするのも大変好適である。

【0012】本発明の化学増幅ポジ型レジストは、化学増幅ポジ型レジストのT型形状の原因である表面難溶化層を解消するために、ネガ型レジストで用いられているヘキサメトキシメチルメラミンを架橋剤（例えば、特開平3-75652）として含有する。架橋剤は露光部に発生した酸によりベース樹脂を架橋し、その結果、露光部の溶解速度を小さくすることができ、溶解コントラストを適正にし、かつレジスト性能に最も大きく影響する溶解特性の傾きを大きくして高解像性を確保し、表面難溶化層の形成を抑えた化学増幅ポジ型レジストを提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明の好適な実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態に係る化学増幅ポジ型レジストに添加され、架橋剤として働く化合物であり、その化学式を示している。

【0014】この化合物を、従来の $\alpha$ -BOC保護ポリヒドロキシスチレン樹脂と光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモン）からなる2成分化学増幅ポジ型レジストに、対ベース樹脂比2%添加した。

【0015】この際、感度低下を防止するために、光酸発生剤の量を対ベース樹脂比3%から5%に増加させている。

【0016】この化学増幅レジストを用いて、図3に示すように、ウェハー301上にレジスト膜を形成し、所望の半導体集積回路パターンを描いたマスクまたはレチクルを通してKrFエキシマレーザーステッパーで露光し、PEB処理を行い、TMAH2.38%水溶液で現像した。

\*【0017】その結果、図3示すような溶解特性が得られ、図4に示すような表面難溶化層の無い矩形なレジストパターン302を得ることができた。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の化学増幅ポジ型レジストは、レジストパターンのT型形状をほぼ完全に解消することができ、矩形なレジストパターンを得ることができる。

【0019】また、本発明の溶解促進剤であるヘキサメトキシメチルメラミンのレジスト材料への添加量を調節することにより、レジスト膜の現像液に対する溶解速度を制御することができ、レジスト性能に最も大きな影響を与える溶解特性の傾きを大きくすることができ、レジストの高解像度化が可能となる。その結果、解像性、焦点深度、寸法精度とも格段（10%以上）の向上を図ることができる。

【0020】特に微細パターン形成に対してはその効果は大きく、矩形のフォトリソレジストパターンを再現性よく形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る化学増幅ポジ型レジストに添加する化合物の化学式を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る化学増幅ポジ型レジストの溶解特性図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る化学増幅ポジ型レジストによるパターンの断面図である。

【図4】従来の化学増幅ポジ型レジストの溶解特性図である。

【図5】従来の化学増幅ポジ型レジストによるパターンの断面図である。

【符号の説明】

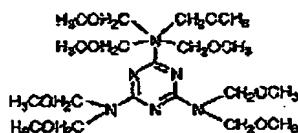
301 ウェハー

501 ウェハー

302 化学増幅ポジ型レジストパターン

502 化学増幅ポジ型レジストパターン

【図1】



【図3】



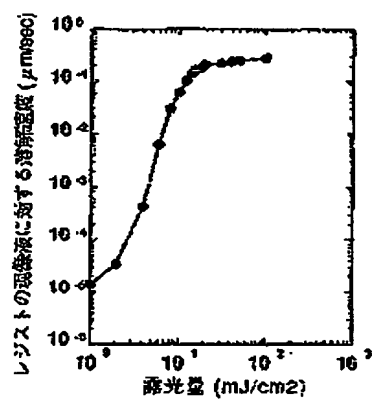
【図5】



(4)

特開平11-167205

【図2】



【図4】

